

Д. И. РЯБЧИКОВ

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ И РОДИЯ В ИХ СПЛАВАХ

Анализ платинородиевого сплава в аналитической практике представляет одну из наиболее трудных задач. Применяющиеся химические способы количественного определения платины и родия в их сплавах исключительно длительны по выполнению и не дают желательных результатов по точности.

Приводимые ниже данные о результатах исследования в этом направлении, как нам кажется, вполне удовлетворительно решают этот вопрос.

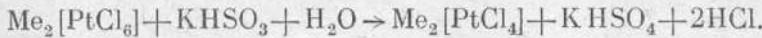
### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Прямое определение содержания родия в его сплавах с платиной основывается на установленном нами различном характере реакции бисульфита с комплексными хлоридами платины и родия.

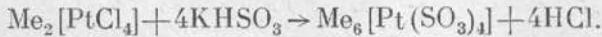
В частности, обращает на себя внимание явление обесцвечивания желтого раствора хлороплатината аммония  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  при добавлении насыщенного раствора бисульфата калия  $\text{KHSO}_3$ . Причем явление это наступает почти тотчас после слияния растворов, что свидетельствует о большой скорости реакции взаимодействия между этими продуктами.

В аналогичных же условиях исходная розовая окраска хлорородиата аммония  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$  сохраняется продолжительное время и после прибавления раствора бисульфита.

В солянокислой среде комплексная соль родия оказывается еще более устойчивой. Реакция между хлороплатинатом и бисульфитом протекает в две фазы. Сначала происходит восстановление платины по схеме:



На этом этапе можно уловить появление розовой окраски, свойственной образующемуся хлороплатинату. Однако при избытке бисульфита реакция проходит дальше с замещением во внутренней сфере комплекса по схеме:



Все внутрисферные атомы хлора у платины замещаются ионами бисульфита.

В этом отношении рассмотренное явление близко напоминает то, которое было нами обнаружено при взаимодействии хлороплатината с тиосульфатом [1]. Однако в последнем случае конечная окраска раствора снова становится желтой.

Окраска комплексного иона платины всецело зависит от характера связи ядра комплекса с координированными группами.

Из экспериментальных данных можно заключить, что связь платины с тиосульфатными остатками, молекулами тиомочевины, осуществляется

через атом серы. Водные растворы тиосульфатных и тиомочевинных соединений имеют желтую окраску. Бесцветная окраска комплексных соединений платины с оксалатом, нитратом, а также и бисульфитом обуславливается кислородной связью ядра комплекса с координированными во внутренней сфере группами.

Такое различное действие бисульфита на комплексные хлориды платины и родия дает возможность практического использования указанной реакции для колориметрического определения родия в присутствии платины. Так, например, если на раствор платинородиевого сплава (Pt 93% и Rh 7%) подействовать раствором бисульфита, то исчезнет маскирующая желтая окраска хлороплатината. Раствор примет характерную для хлорородиата розовую окраску. По интенсивности окрашивания, сравнивая с эталоном, можно количественно определить содержание родия в сплаве.

Для выполнения анализа рекомендуется придерживаться разработанной методики.

1. Платинородиевый сплав точно в количестве 1 г растворяется в царской водке и обрабатывается обычным образом для удаления окислов азота. Затем раствор упариваются до мокрых солей и без пропарки с водой переносят в мерную колбу на 100 мл. Чтобы предотвратить гидролиз родиевого комплекса, раствор должен быть солянокислым. По этой же причине его следует оставлять на продолжительное время. Как только раствор приготовлен, его следует колориметрировать.

2. Эталонный раствор соли родия готовится из хлорородиата аммония  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$ . Взятая для этой цели родиевая соль должна содержать, соответственно теории, 27.85% металла. Это достигается путем многократной очистки. Хранить ее следует в эксикаторе над серной кислотой.

Перед колориметрированием берется точная навеска соли — 0.2513 г, что соответствует 0.07 г металлического родия. Навеска растворяется в воде, подкисленной соляной кислотой, и переносится в мерную колбочку на 100 мл. Такой раствор годен только на текущий день и должен быть приготовлен заново для последующих определений.

3. Реагент — раствор бисульфита калия — применяется также свежеприготовленный. Препарат берется гарантированной чистоты, и из него при комнатной температуре готовится небольшое количество (10—15 мл) насыщенного раствора.

4. Колориметрирование следует производить в колориметре Дюбоска. Пробирочный способ оказывается менее точным.

В левый цилиндр прибора последовательно наливаются: 10 мл стандартного раствора хлорородиата аммония, 3 мл насыщенного раствора бисульфита и 2 мл концентрированной соляной кислоты. Слитые растворы тщательно перемешиваются.

В правый цилиндр наливаются по 10 мл испытуемого раствора, бисульфита и кислоты. Последовательность прибавления реагентов является обязательным условием определения.

Первоначальное прибавление избытка бисульфита приводит к образованию бесцветного комплексного соединения платины. Последующее прибавление соляной кислоты для предотвращения гидролиза родиевого комплекса одновременно приводит и к разрушению избытка бисульфита.

Через 2—3 мин. после того, как приготовлены растворы, приступают к колориметрированию. Наблюдения ведут при разных значениях шкалы в нескольких порциях испытуемого раствора.

Все найденные значения сводят в таблицу:

$C_1$	$h_1$	$h$	$C$
-------	-------	-----	-----

где  $C_1$  — концентрация родия в стандартном растворе;

$C$  — определяемая концентрация родия в испытуемом растворе;

$h_1$  — высота слоя в стандартном растворе (левом);

$h$  — высота слоя в определяемом растворе (правом).

Согласно закону Бера,  $C_1 = \frac{Ch_1}{h}$ .

Выводится среднее значение из ряда сходящихся данных. Для сплава состава: платина 93%, родий 7% было найдено родия: 6.95; 6.80; 7.05; 7.1%.

Как видно, ошибка определения с колориметром Дюбоска для 7% сплава колеблется от 0.05 до 0.20%.

Несомненно более точные данные можно будет получить при работе с фотоколориметром.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

### а) Восстановительное титрование раствором однохлористой меди<sup>1</sup>

Взаимодействие между растворами хлороплатината и однохлористой меди протекает по схеме



При этом платина восстанавливается из четырехвалентного в двухвалентное состояние. В эквивалентной точке переход характеризуется резким «скачком» потенциала, что весьма выгодно отличает эту систему при потенциометрическом титровании.

Особенностью работы по этому методу является необходимость тщательной изоляции рабочих растворов от проникновения кислорода воздуха. Это легко достигается насыщением их углекислотой.

В качестве характеристики условий титрования в табл. 1 приводятся результаты определения титра раствора однохлористой меди. Такое определение рекомендуется проводить всякий раз перед титрованием испытуемого раствора.

Таблица 1

Титрование 25 мл стандартного раствора  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ , где содержится 0.02184 г Pt. Общий объем раствора 100 мл. Температура комнатная. Перед титрованием в течение 10 мин., а также в процессе титрования через раствор пропускался интенсивный ток углекислоты. Применявшийся восстановитель был приготовлен растворением 1.99 г CuCl в 30 мл HCl и после этого было добавлено 600 мл насыщенной углекислотой дистиллированной воды. В качестве индикаторного электрода служила платиновая пластинка, а электрода сравнения — каломельный полуэлемент.

мл CuCl	mV	$\Delta mV$	мл CuCl	mV	$\Delta mV$
0.00	660		7.40	491	
5.00	558	0.20	7.42	773	9.00
6.00	546	0.12	7.44	200	137.00*
7.00	530	0.16	7.46	184	8.00
7.30	508	0.73	7.48	177	3.50
7.36	500	1.30	7.52	170	1.80
		2.20	7.60	160	1.20

<sup>1</sup> Подробно этот вопрос рассматривается в совместной статье с С. В. Нерсесовой, помещенной в 18-м выпуске Известий сектора платины.

Точка перехода («скачок»\*) для раствора данной концентрации соответствовала: 7.43 мл, 7.41 мл и 7.42 мл.

В тех случаях, когда нет уверенности, что вся платина в испытуемом растворе является четырехвалентной, следует перед титрованием добавить в качестве окислителя несколько капель свежеприготовленной хлорной воды.

Начальный потенциал такого раствора равен примерно 1000 мВ, а само титрование ведется при двух «скачках» (\* и \*\*).

На всем интервале до первого «скачка» происходит оттитровка избытка введенного окислителя — хлорной воды, и только после этого происходит титрование платины. Результат титрования с предварительным окислением приводится в табл. 2.

Таблица 2

Титрование 10 мл раствора  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ , где содержится 0.00697 г Pt. Все остальные условия те же, что и в табл. 1. Перед титрованием добавлено 5 капель хлорной воды

мл CuCl	мV	$\Delta mV$	мл CuCl	мV	$\Delta mV$
0.00	970	-	2.30	554	
0.20	940	1.50	2.40	539	1.50
0.24	790	37.50	2.46	529	1.70
0.26	630	80.00*	2.50	514	3.70
0.28	612	9.00	2.54	484	7.50
0.32	599	3.20	2.58	460	6.00
1.00	588	0.16	2.60	190	135.00 **
2.00	566	0.22	2.66	180	1.70
2.20	557	0.45	3.00	177	0.10
		0.30			

На титрование платины израсходовано  $2.59 - 0.25 = 2.34$  мл раствора CuCl.

Величина скачка в сильной степени зависит от кислотности раствора. Последняя увеличивается с увеличением расхода восстановителя, так как вместе с ним вводится и соляная кислота. Поэтому количество определяемой платины рекомендуется брать из расчета расхода восстановителя не больше 10 мл.

Исследования показали, что присутствие в растворе родия ни в какой мере не сказывается на результате определения платины. Только внешне изменяется окраска титруемого раствора. При титровании одной платины первоначально желтый раствор изменяет свою исходную окраску в слабо розоватую, практически бесцветную. Титрование же платины в присутствии родия проходит при окрашенных растворах. Под конец титрования получается чисто розовый тон, так как исчезает маскирующая желтая окраска комплексного иона четырехвалентной платины.

В табл. 3 приводятся результаты определения платины в синтетической смеси состава  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  и  $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$ , где Pt 93% и Rh 7%.

Таблица 3

Взято Pt, г	Найдено Pt, г	Найдено Pt, %	Ошибка, %
0.01877	0.01878	93.07	+ 0.07
0.01877	0.01871	92.85	- 0.15
0.01978	0.01978	93.00	0.00
0.01978	0.01971	92.69	- 0.31
0.02454	0.02457	93.14	+ 0.14
0.02454	0.02454	93.00	0.00
0.02454	0.02454	93.00	0.00

Как видно, наблюдается хорошая сходимость результатов титрования.

Расчет содержания платины в испытуемом растворе производится по формуле:

$$\% \text{ Pt} = \frac{a \cdot w \cdot T_{\text{Pt}}^{\text{CuCl}} \cdot 100}{\delta \cdot v}.$$

Применимально к одному из опытов расчет представится так:  
 $a$  — объем восстановителя в мл, израсходованный на титрование испытуемого раствора (25 мл синтетической смеси Pt+Rh);

$$a = 6.36 \text{ мл};$$

$\delta$  — навеска суммы металлов (или сплава) Pt+Rh,

$$\delta = 0.4034 \text{ г; Pt} = 0.0332 \text{ г; Rh} = 0.3702 \text{ г;}$$

$w$  — объем, в котором растворена навеска испытуемого металла (сплава), в мл;

$$w = 500 \text{ мл;}$$

$v$  — объем, который взят для титрования этого металла (сплава);

$$v = 25 \text{ мл.}$$

$T_{\text{Pt}}^{\text{CuCl}}$  — титр раствора однохлористой меди, выраженный в платине, получается делением количества металла, содержащегося во взятом объеме (25 мл) стандартного раствора, на объем израсходованного восстановителя (7.59 мл);

$$T_{\text{Pt}}^{\text{CuCl}} = \frac{0.0224}{7.59}.$$

Подставляя в формулу числовые значения, имеем:

$$\text{Pt} = \frac{6.36 \times 500 \times 0.0224 \times 100}{0.4034 \times 25 \times 7.59} = 93.07\%.$$

Содержание платины в синтетической смеси приготовленного состава Pt 93% и Rh 7%.

#### б) Окислительное титрование раствором марганцовокислого калия

Впервые этот метод был предложен А. А. Гринбергом и Б. В. Птицным [2]. При проверке в заводских условиях были обнаружены недостаточная сходимость и повышенные результаты определений.

Как выяснилось, это является следствием дополнительного расхода окислителя ( $\text{KMnO}_4$ ) на окисление соляной кислоты, вводимой с раствором однохлористой меди, применяющейся в качестве восстановителя

Это отрицательное явление удалось в сильной степени устраниить за счет применения смеси Рейнгарда и уменьшения соляной кислоты по всем стадиям обработки раствора. По этой же причине при приготовлении раствора платинородиевого сплава необходимо тщательно освободиться от соляной кислоты путем многократной пропарки его с горячей водой.

Подготовка раствора сплава для определения в нем родия и платины должна быть различной относительно содержания соляной кислоты. Лучше исходить в каждом случае из отдельной навески.

Для титрования по этому способу была выработана специальная методика, что гарантировало удовлетворительные результаты при определении платины.

После того как все приготовлено для титрования и пущена мешалка реакционного сосудика, готовится восстановитель. Однохлористая медь, приготовленная самостоятельно в лаборатории, должна быть предельной чистоты. В небольшом стаканчике около 0.1—0.15 г CuCl растворяется в минимальном количестве концентрированной HCl и разбавляется небольшим количеством воды.

Водный раствор восстановителя через воронку, вставленную в пробку реакционного сосуда, добавляется малыми порциями до появления потенциала 100—150 mV. После этого воронка убирается и производится титрование испытуемого раствора перманганатом.

Добавление раствора CuCl приводит к восстановлению четырехвалентной платины  $Pt^{++} \rightarrow Pt^{+}$ . В растворе оказывается некоторый избыток ионов одновалентной меди.

До первого «скачка» (при более низком потенциале) происходит окисление избытка одновалентной меди. Дозировка окислителя производится до потенциала 340—350 mV. Обычно в этом месте начинается самостоятельный рост потенциала, так как еще оставшееся небольшое количество однохлористой меди окисляется кислородом воздуха. В течение 5—10 мин. потенциал возрастает до 400—430 mV, и дальнейший рост прекращается. Получается первый «скакок», соответствующий переходу  $Cu^+ \rightarrow Cu^{++}$ . Сразу же после первого «скакка» добавляется 15—20 мл смеси Рейнгарда и титрование продолжается до полного окисления всей платины  $Pt^{+} \rightarrow Pt^{++}$ . Дозировка окислителя в области «скакков» должна быть минимальная (0.01—0.02 мл).

В табл. 4 приводится результат титрования хлороплатината аммония. Таким образом, на титрование взятой платины израсходовано 15.985—3.27=12.715 мл 0.1 N KMnO<sub>4</sub>.

Взято для титрования 0.1232 г Pt.

Найдено 0.12305 г Pt или 99.84%.

Вычисление результатов титрования может быть выполнено по приведенной выше формуле. Только в этом случае следует иметь в виду такие изменения:

$a$  = объему окислителя (0.1 N KMnO<sub>4</sub>), израсходованного на титрование испытуемого раствора  $T_{Pt}^{KMnO_4}$  (титр 0.1 N раствора KMnO<sub>4</sub>, выраженный в платине) =  $\frac{Pt}{Na_2C_2O_4} \cdot \frac{p}{a}$ ,

где  $p$  — навеска Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $a$  — число мл 0.1 N KMnO<sub>4</sub>.

Присутствие в растворе родия, так же как и при восстановительном титровании, не влияет на результат определения платины.

В заводских условиях нами совместно с М. А. Ченцовой определялось содержание платины в плавленой платине и в 7%-ном сплаве платины с родием.

Таблица 4

Навеска  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  в 0.2802 г растворена в 150 мл, восстановлена раствором однохлористой меди (140 мВ). После первого «скакка» добавлено 20 мл смеси Рейнгарда. Титрование производилось при комнатной температуре

мл $\text{KMnO}_4$	мВ	$\Delta m\text{V}$	мл $\text{KMnO}_4$	мВ	$\Delta m\text{V}$
0.00	140		15.00	570	
2.00	171	0.15	15.60	582	0.20
3.00	225	0.54	15.80	588	0.30
3.20	300	3.70	15.90	595	0.70
3.22	320	10.00	15.94	596	0.50
3.24	335	7.50	15.97	605	3.00
3.26	350	7.50	15.98	650	45.00
3.28	425	37.5*	15.99	830	180.00 **
3.30	430	2.50	16.00	890	60.00
5.00	490	0.35	16.01	900	10.00
10.00	530	0.08			
		0.08			

Из проведенных подряд шести определений были получены такие результаты:

В 10 мл раствора плавленой платины содержится 0.07523 г Pt.

Найдено: 0.07488 г  
0.07560 г } среднее 0.07524 г Pt.

Добавлено Rh: 0.07560 г  
0.07486 г } среднее 0.07523 г Pt.

В 10 мл раствора 7-процентного сплава платины с родием содержится 0.03377 г Pt, или 0.0363 г Pt + Rh.

Найдено: 0.03370 г  
0.03392 г } среднее 0.03381 г Pt.

По отношению к сумме (Pt+Rh) в сплаве содержится Pt 93.14%. Как видно, наблюдается хорошая сходимость результатов определения.

### ВЫВОДЫ

1. Количественное содержание родия в его сплаве с платиной может быть установлено колориметрически путем исключения маскирующей окраски платины при обработке испытуемого раствора бисульфитом.

2. Содержание платины в таком сплаве может быть определено потенциометрическими методами восстановительного ( $\text{CuCl}$ ) и окислительного ( $\text{KMnO}_4$ ) титрования. В обоих случаях присутствие родия не сказывается на результате определения.

Поступило в редакцию  
15 июня 1944 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Рябчиков. ДАН СССР 27, № 4 (1940).

2. А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Изв. Инст. платины АН СССР 12 (1935).